

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/014226 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 101/10,
C08K 5/54, 5/544

Volker [DE/DE]; Hofbrunnstrasse 21, 81479 München
(DE). PACHALY, Bernd [DE/DE]; Utzenstrasse 1, 84561
Mehring-Öd (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08019

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2002 (18.07.2002)

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737
München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, PL, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 39 132.3 9. August 2001 (09.08.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-
CHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstrasse 20,
81379 München (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHINDLER, Wol-
fram [DE/DE]; Bürgermeister-Prenn-Strasse 8, 82008
Unterhaching (DE). BAUER, Andreas [DE/DE]; Bru-
dermühlstrasse 50, 81371 München (DE). STANJEK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ALCOXY CROSS-LINKING, SINGLE-COMPONENT, MOISTURE-HARDENING MATERIALS

(54) Bezeichnung: ALKOXYVERNETZENDE EINKOMPONENTIGE FEUCHTIGKEITSHÄRTENDE MASSEN

(57) Abstract: The invention relates to alkoxy cross-linking, single-component materials containing (A) an alkoxy silane-terminated polymer having terminal groups of general formula (I) $A-Si(R)_a(CH_3)_b$ 3-a ?(1) and (B) silane which is selected from silanes of general formulae (2) to (4) $X-CH_2-Si(R)_a(CH_3)_b$ 3-a (2) $R''N[CH_2-Si(R)_a(CH_3)_b]_2$ (3) $N[CH_2-Si(R)_a(CH_3)_b]_3$ (4), wherein A represents a bivalent, optionally halogen-substituted hydrocarbon radical having between 1 and 18 C atoms; R represents a methoxy group or an ethoxy group; X represents a group $R''O-$, $R''NH-$ or halogen; R'' represents hydrogen, an optionally halogen-substituted, cyclic, linear or branched C_{1-18} alkyl or C_{6-18} aryl radical, or a radical $R'-O-CO-$ or $R'-NH-CO-$; R' represents an optionally halogen-substituted C_{1-8} hydrocarbon radical; and a represents a whole number between 1 and 3.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind alkoxyvernetzende einkomponentige Massen, die (A) alkoxy silantermi-
niertes Polymer mit Endgruppen der allgemeinen Formel (I) $A-Si(R)_a(CH_3)_b$ 3-a ?(1) und (B) Silan, das ausgewählt wird aus Silanen
der allgemeinen Formeln (2) bis (4) $X-CH_2-Si(R)_a(CH_3)_b$ 3-a (2) $R''N[CH_2-Si(R)_a(CH_3)_b]_2$ (3) $N[CH_2-Si(R)_a(CH_3)_b]_3$ (4) enthalten,
wobei A ein zweibindiger gegebenenfalls halogensubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, R eine Methoxy- oder
Ethoxygruppe, X eine Gruppe $R''O-$, $R''NH-$ oder Halogen, R'' Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen,
linearen oder verzweigten C_{1-18} -Alkyl- oder C_{6-18} -Arylrest, oder ein Rest $R'-O-CO-$ oder $R'-NH-CO-$, R' einen gegebenenfalls ha-
logensubstituierten C_{1-8} -Kohlenwasserstoffrest und a eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

BEST AVAILABLE COPY

Alkoxyvernetzende einkomponentige feuchtigkeitshärtende Massen

Die Erfindung betrifft alkoxyvernetzende einkomponentige Dichtstoffmassen auf Basis Alkoxyorganosilan-terminierten Polymeren mit hervorragender Lagerstabilität und Härtingscharakteristik.

Organische Polymere mit Silanendgruppen in Form von einkomponentigen mit Luftfeuchtigkeit aushärtenden Massen (RTV-1) sind bekannt und werden vielfach zur Herstellung von elastischen Dicht- und Klebstoffen verwendet. Derartige Polymere können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. Üblicherweise sind dies Polyurethane, Polyether, Polyester, Polyacrylate, Polyvinylester, Ethylen-Olefinopolymere, Styrol-Butadienopolymere oder Polyolefine. Es ist bekannt, dass zur Stabilisierung bei der Verarbeitung und Lagerung der Compounds diesen einkomponentigen Massen niedermolekulare Verbindungen zugesetzt werden, die über hydrolysierbare Gruppen verfügen, die eine höhere Reaktivität gegenüber Wasser als die silanterminierten Polymere haben. Die Menge an zugesetzten Wasserfängern richtet sich nach dem Wassergehalt der Bestandteile der Rezeptur und nach den gewünschten Lagerstabilitäten und Verarbeitungszeiten. Meist sind dies organofunktionelle Silane, wobei der organische Rest vielfach ausschlaggebend für die Reaktivität ist. Beispiele für solche Silane sind Vinyltrimethoxysilan, Alkylaminopropyltrimethoxysilane aber auch beispielsweise unter Bildung von Ammoniak wasserbindende Silane wie Hexamethyldisilazan.

Meist werden für die Endterminierung substituierte Propyltrimethoxysilane eingesetzt, da sie in der Regel günstig verfügbar sind und in den Massen eine sehr gute Reaktivität aufweisen. Allerdings sind diese Polymere, bedingt durch die

hohe Reaktivität auch problematisch hinsichtlich der
Verarbeitung, z.B. bei der Einarbeitung von wasserhaltigen
Füllstoffen oder auch Additiven, die die Reaktivität weiter
erhöhen, ferner sind die Lagerstabilitäten vielfach
5 unzureichend.

Beispielsweise kann der Zusatz von größeren Mengen an
Aminosilanen als Haftvermittler die Lagerstabilität stark
verringern. Die Massen müssen meist über weitere
Zusatzkomponenten, wie beispielsweise die in DE-A-19923300
10 beschriebenen Phosphorsäureester, stabilisiert werden, um die
Katalysatoraktivität zu moderieren. Auch der Zusatz von
Standard-Wasserfängern wie Vinyltrimethoxysilan ist nur bedingt
geeignet um die Massen zu stabilisieren.

15 Analog zu den bereits oben beschriebenen organischen Polymeren
sind auch Polydiorganosiloxane mit hohen Reaktivitäten bekannt.
In US-A-5254657 werden feuchtigkeitshärtende Massen auf
Silicon-Basis beschrieben, bei denen die vernetzbaren
Silaneinheiten analog zu den organischen Polymeren über die
20 Umsetzung eines Aminosilicons mit einem
Isocyanatoalkylalkoxysilan hergestellt werden. Auch diese
zeigen aufgrund der hohen Reaktivität der Silanendgruppen eine
problematische Lagerstabilität.

25

Gegenstand der Erfindung sind alkoxyvernetzende einkomponentige
Massen, die

(A) alkokysilanterminiertes Polymer mit Endgruppen der
allgemeinen Formel (1)

30

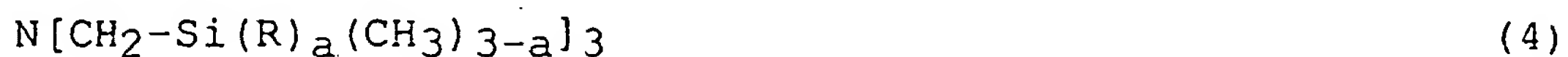


und

(B) Silan, das ausgewählt wird aus Silanen der allgemeinen Formeln (2) bis (4)



5



10 enthalten, wobei

A ein zweibindiger gegebenenfalls halogensubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen,

R' eine Methoxy- oder Ethoxygruppe,

X eine Gruppe R''O-, R''NH- oder Halogen,

15 R'' Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C₁₋₁₈-Alkyl- oder C₆₋₁₈-Arylrest, oder ein Rest R'-O-CO- oder R'-NH-CO-,

R' einen gegebenenfalls halogensubstituierten C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest und

20 a eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

Die Massen auf Basis Alkoxyorganosilan-terminierter Polymere (A) weisen eine ausgezeichnete Lagerstabilität und Härtingscharakteristik auf. Es hat sich nämlich gezeigt, dass
 25 der Zusatz von Silanen der allgemeinen Formeln (2) bis (4) zu Polymeren (A) geeignet ist, derartige Massen mit einer verbesserten Lagerstabilität herzustellen, ohne einen negativen Einfluss auf die Härtungskinetik und die Durchhärtung der Materialien zu haben. Im Gegensatz zu den bisherigen
 30 Zusammensetzungen sind aufgrund der sehr hohen Reaktivität der Silane der allgemeinen Formel (2) bis (4) die Massen hinsichtlich der Verarbeitung ausreichend lange verarbeitbar ohne zu gelieren. Dabei kann die Verarbeitungszeit durch die

zugesezte Silanmenge eingestellt werden. Dadurch dass die Silane der allgemeinen Formel (2) bis (4) aber eine hinreichend hohe Reaktivität zeigen, sind die Hautbildungs- und Durchhärtungszeiten nur wenig abhängig von der Silanmenge.

5 Damit können Massen hergestellt werden, die sehr gut gegen größere Wassermengen, welche z.B. aus den Füllstoffen bei der Lagerung austreten, stabilisiert sind, ohne die Härtungscharakteristik zu verschlechtern.

10 Die Herstellung von unterschiedlichen silanterminierten Polymeren (A) ist beispielsweise in US-A-3971751, EP-A-70475, DE-A-19849817, US-A-6124387 oder US-A-5990257 beschrieben. Unterschiedliche Produkte sind kommerziell verfügbar, wie MS-Polymer S203H und S303H (von Kaneka Corp.), Desmoseal® LS 2237
15 (Bayer AG), Polymer ST50 (Hanse-Chemie GmbH), Excestar® S2410 und S2420 (Asahi Glass), Permapol® MS (Courtaulds Coatings Inc.) oder WSP 725-80 (Witton Chemical Co.). Daneben sind auch weitere silanterminierte Polymere (A) mit organischen Polymergrundgerüst einsetzbar.

20

Die Polymere (A) enthalten vorzugsweise ein Grundgerüst aus Polyurethan, Polyether, Polyester, Polyacrylat, Polyvinylester, Ethylen-Olefincopolymer, Styrol-Butadiencopolymer oder Polyolefin. Besonders bevorzugt sind Polyether, Polyester,
25 Polyurethane mit Molmassen Mn von 5000 - 50000, insbesondere 10000 - 25000. Die Viskositäten der Polymere (A) liegen vorzugsweise bei maximal 200 Pas, insbesondere maximal 100 Pas.

In den vorstehenden allgemeinen Formeln (1) bis (4) bedeuten
30 bevorzugt:

R'' Wasserstoff, einen cyclischen oder linearen C₁₋₆-Alkyl- oder C₆₋₁₀-Arylrest, speziell Butyl, Cyclohexyl oder Phenyl,

R' einen C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylrest, speziell Methyl oder Ethyl,

A einen verzweigten oder linearen C₁₋₆-Alkylrest, insbesondere eine Methylen oder eine Trimethylengruppe,

5 a die Werte 2 oder 3.

Zur Herstellung der silanterminierten Polymere (A) sind eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, insbesondere:

10 - Copolymerisation von ungesättigten Monomeren mit solchen, die z.B. Alkoxysilylgruppen, wie Vinyltrimethoxysilan aufweisen.

- Aufpfropfung von ungesättigten Monomeren wie Vinyltrimethoxysilan auf Thermoplaste wie Polyethylen.

15

- Die Addition von H-Silanen wie Methyldimethoxysilan an die Kohlenstoff-Doppelbindungen unter Edelmetallkatalyse.

20 - Umsetzung von Organosilanen mit Präpolymeren. Hierbei wird eine funktionelle Gruppe des Präpolymeren mit einer funktionellen Gruppe des Silans umgesetzt.

Der vielfach beschrittene und einfachste Weg für den zuletzt genannten Fall ist eine Umsetzung von NCO-Gruppen eines

25 Isocyanat-Präpolymeren mit einem Aminosilan der allgemeinen Formel (5):



30 Ferner können entsprechend OH-Gruppen eines Isocyanat-Präpolymers, aber auch von unterschiedlichsten anderen Polymergrundbausteinen wie z.B. reinen Polyethern mit einem Isocyanatosilan der allgemeinen Formel (6) umgesetzt werden:



In den allgemeinen Formeln (5) und (6) bedeuten

- 5 R^1 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 18, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, oder Arylrest mit 6 bis 18, insbesondere 6 bis 10 C-Atomen,

A, R und a weisen die vorstehenden Bedeutungen auf.

10

Vorzugsweise bedeuten A Trimethylen, R Methoxy, R^1 Phenyl oder einen linearen Alkylrest, wie Ethyl oder Butyl und a hat den Wert 3.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform weist das alkoxysilanterminierte Polymer (A) Endgruppen der allgemeinen Formel (7),



20

auf.

- Dieses kann analog zu den oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden durch Umsetzung von NCO-Gruppen eines
25 Isocyanat-Präpolymeren mit einem Aminosilan der allgemeinen Formel (8):



- 30 Ferner können entsprechend OH-Gruppen eines Isocyanat-Präpolymeren, aber auch von unterschiedlichsten anderen

Polymergrundbausteinen wie z.B. reinen Polyethern mit einem Isocyanatosilan der allgemeinen Formel (9) umgesetzt werden.



5

In den allgemeinen Formeln (7) und (8) und (9) haben R^1 , R, und a die vorstehenden Bedeutungen. Vorzugsweise bedeuten R^1 Phenyl oder ein linearer Alkylrest wie Ethyl oder Butyl und a die Werte 2 oder 3.

10

Bei silanterminierten Polymeren (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (7) hat sich gezeigt, dass diese aufgrund ihrer sehr hohen Reaktivität sehr schwierig nur noch compoundiert werden können. Dabei führt der Wassergehalt gängiger Füllstoffe und Additive vielfach bereits zu einem durchgelieren der Masse während der Compoundierung oder zu einer deutlichen Verstrammung, die zu meist kaum noch verarbeitbaren Massen führt. Ferner sind diese Massen hinsichtlich ihrer Lagerstabilität problematisch und können über längere Zeit nicht gelagert werden. Bei der Verarbeitung dieser RTV-1 Mischungen ziehen die Massen so schnell an, dass eine gleichmäßige Verarbeitung unmöglich ist. Der Versuch, diese Massen mit den oben beschriebenen Standard-Wasserfängern zu stabilisieren, führte zu keinem Erfolg.

25

Im Gegensatz zu den bisherigen Wasserfängern sind aufgrund der sehr hohen Reaktivität der Silane der allgemeinen Formel (2), (3) und (4), silanterminierte Polymere (A) nach der allgemeinen Formel (7) hinsichtlich der Verarbeitung ausreichend lange stabilisierbar ohne zu gelieren. Die Verarbeitungszeit kann auch hier durch die zugesetzte Silanmenge eingestellt werden. Allerdings sind die Verarbeitungszeiten und die Hautbildungs- und Durchhärtungszeiten deutlich schneller. Damit können nun

30

auch lagerstabile schnelle RTV-1 Massen mit silanterminierten Polymeren (A) nach der allgemeinen Formel (7) hergestellt werden.

5 Als Polymere (A) können auch Polymere mit einem Grundgerüst aus Polydiorganosiloxan und Endgruppen der allgemeinen Formel (1) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden dabei Silane der allgemeine Formel (6) an Hydroxyalkyl- oder Aminoalkyl- endständige Siliconöle addiert.

10

Gängige Siliconpolymere, hergestellt durch Endblockierung von Si-OH-terminierten Siliconölen mit alkoxyfunktionellen Silanen wie Vinyltrimethoxysilan oder Methyltrimethoxysilan sind als weitere Ausführungsform anstelle der Polymere (A) ebenso
15 einsetzbar.

Als Komponente (B) sind organofunktionelle Silane der allgemeinen Formeln (2), (3) und (4) mit Methylenspacer einsetzbar. Beispiele für derartige Silane sind Aminomethyl-
20 trimethoxysilan, Aminomethyl-methyldimethoxysilan, Bis-(trimethoxysilyl-methyl)amin, Aminomethyl-triethoxysilan, Aminomethyl-methyldiethoxysilan, Bis-(triethoxysilyl-methyl)amin, Phenylaminomethyl-trimethoxysilan, Phenylaminomethyl-methyldimethoxysilan, Butylaminomethyl-trimethoxysilan,
25 Butylaminomethyl-methyldimethoxysilan, Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan, Cyclohexylaminomethyl-methyldimethoxysilan, Methoxymethyl-trimethoxysilan, Methoxymethyl-methyl-dimethoxysilan, Ethoxymethyl-triethoxysilan, Ethoxymethyl-methyldiethoxysilan, Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan,
30 Methylcarbamatomethyl-methyldimethoxysilan, Ethylcarbamatomethyl-triethoxysilan, Ethylcarbamatomethyl-methyldiethoxysilan, Chlormethyl-trimethoxysilan und Chlormethyl-methyldimethoxysilan.

Bevorzugt sind dabei Aminomethyl-trimethoxysilan und Aminomethyl-methyldimethoxysilan besonders bevorzugt Phenylaminomethyl-trimethoxysilan, Phenylaminomethyl-methyldimethoxysilan, Methoxymethyltrimethoxysilan und
5 Methoxymethyl-methyldimethoxysilan, Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan, Methylcarbamatomethyl-methyldimethoxysilan, Ethylcarbamatomethyl-triethoxysilan, Ethylcarbamatomethyl-methyldiethoxysilan, die aufgrund ihrer geringeren Basizität keinen zusätzlichen beschleunigenden Einfluss auf die
10 Reaktivität haben.

Auf 100 Gewichtsteile Polymer (A) enthalten die Massen vorzugsweise 0,1 bis 20 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gewichtsteile, insbesondere 2 bis 6 Gewichtsteile Silane
15 (B).

Die Massen können als Komponente (C) einen Katalysator zur Aushärtung enthalten. Als Komponente (C) können bevorzugt alle metallorganischen Katalysatoren eingesetzt werden, die
20 bekanntermaßen die Silankondensation fördern. Dies sind insbesondere Zinnverbindungen und Titanverbindungen. Bevorzugte Zinnverbindungen sind Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinn-bis-acetylacetonat. Bevorzugt Titanverbindungen sind Alkyltitantate wie Tetraisoproyltitanat,
25 Tetrabutyltitanat. Ferner können basische Amine als Cokatalysatoren aber auch soweit geeignet als Katalysator selbst eingesetzt werden. Bevorzugt sind beispielsweise Verbindungen wie 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en oder 4-Dimethylaminopyridin. Ferner können auch organische
30 Stickstoffverbindungen eingesetzt werden, die mindestens eine Silylgruppe tragen. Geeignete Basen mit einer Silylgruppe sind beispielsweise aminogruppenhaltige Silane wie Aminopropyl-trimethoxysilan, Aminopropyl-triethoxysilan, Aminomethyl-

trimethoxysilan, Aminomethyl-triethoxysilan,
Aminoethylaminopropyl-trimethoxysilan, Butylaminopropyl-
trimethoxysilan, Butylaminomethyl-trimethoxysilan,
Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan, Cyclohexylaminopropyl-
5 trimethoxysilan.

Die Massen können ferner als Komponente (D) an sich bekannte
Hilfsstoffe, wie Haftvermittler, Weichmacher, Füllstoffe,
Thixotropiermittel, Lichtschutzmittel, Fungizide und Pigmente
10 enthalten, die für den Einsatz in alkoxyvernetzenden
einkomponentigen Massen bekannt sind.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre
Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen
15 Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung
ohne diese zu beschränken. Soweit nicht anders angegeben sind
alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle
20 Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

25

Beispiele

Herstellung von Isocyanatomethyl-trimethoxysilan:

Ausgehend von Chlormethyltrimethoxysilan wird
30 Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan gemäß bekannter Verfahren
(US 3,494,951) synthetisiert.

Dieses wird in ein Quarz-Pyrolyserohr, das mit Quarzwolle
gefüllt ist, im Argon-Gasstrom eingepumpt. Die Temperatur im

Pyrolyserohr beträgt zwischen 420 und 470 °C. Das Rohprodukt wird am Ende der beheizten Strecke mit Hilfe eines Kühlers auskondensiert und gesammelt. Die farblose Flüssigkeit wird durch Destillation unter reduziertem Druck gereinigt. Über Kopf geht bei ca. 88-90 °C (82 mbar) das gewünschte Produkt in über 99 %-iger Reinheit über, während im Sumpf das nicht umgesetzte Carbamat reisoliert werden kann. Dieses wird der Pyrolyse direkt wieder zugeführt.

10 Ausgehend von 56,9 g (273 mmol) Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan werden so 33,9 g (191 mmol) des gewünschten Produkts Isocyanatomethyl-trimethoxysilan in einer Reinheit > 97 % enthalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 70 % d. Th.

15 **Herstellung von N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan:**

537 g (5,77 mol) Anilin werden in einem Laborreaktor komplett vorgelegt und anschließend mit Stickstoff inertisieren. Man heizt auf eine Temperatur von 115 °C auf und tropft 328 g (1,92 mol) Chlormethyl-trimethoxysilan über 1,5 h zu und rührt für
20 weitere 30 Minuten bei 125 - 130 °C nach. Nach einer Zugabe von ca. 150 g des Silans fällt vermehrt Aniliniumhydrochlorid als Salz aus, jedoch bleibt die Suspension bis zum Dosierende gut rührbar. Überschüssig eingesetztes Anilin (ca. 180 g) wird bei gutem Vakuum (62 °C bei 7 mbar) entfernt. Anschließend gibt man
25 bei ca. 50 °C 350 ml Toluol zu und rührt die Suspension für 30 min bei 10 °C um Anilinhydrochlorid vollständig zu kristallisieren. Dieses wird anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel Toluol wird im Teilvakuum bei 60 - 70 °C entfernt. Der Rückstand wird destillativ gereinigt (89-91°C bei
30 0,16 mbar).

Es wird eine Ausbeute von 331 g, d.h. 75,9 % der Theorie, erreicht bei einer Produktreinheit von ca. 96,5 %. Das Produkt

enthält etwa 3,5 % N,N-bis-[trimethoxysilylmethyl]-phenylamin als Verunreinigung.

Herstellung von Methoxymethyl-trimethoxysilan:

5 340 g (6,3 mol) Natriummethylat (95 %ig) werden in einem mit Stickstoff inertisierten Laborreaktor in 2,5 l Methanol portionsweise gelöst. Dabei heizt sich die Lösung auf 65 °C auf. Anschließend tropft man 995 g (5,8 mol) Chlormethyl-trimethoxysilan über 1,5 h zu und rührt für weitere 30 Minuten
10 in der Siedehitze. Bei der Zugabe des Silans fällt Natriumchlorid spontan als Salz aus, jedoch bleibt die Suspension bis zum Dosierende gut rührbar. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abgesaugt und das Methanol im Teilvakuum bei 40 - 50 °C entfernt. Der Rückstand wird destillativ
15 gereinigt (97-98°C bei 172 mbar).

Es wird eine Ausbeute von 678,0 g, d.h. 70,3% der Theorie, erreicht bei einer Produktreinheit von ca. 99,5 %.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

20 400 g eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden mit 23,0 g Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene Polyurethanpräpolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 12,8 g
25 Phenylaminopropyltrimethoxysilan (erhältlich von CK-Witco unter Silquest® Y-9669) versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Das so erhaltene silanterminierte Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-
30 aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Vinyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplanetenmischer zu

einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

Ein Teil der Paste wird mit einer Schichtdicke von 5 mm auf einer Teflonplatte aufgerakelt und unter Einwirkung der
5 Luftfeuchtigkeit zu einem elastischen Gummi vernetzt. Dabei werden die Hautbildungszeiten (Tack-free-time) und die Durchhärtung des Probekörpers bestimmt (23°C / 50 % rel. Luftfeuchtigkeit).

Ein weiterer Teil der Paste wird in Aluminium-Kartuschen
10 abgefüllt und 4 Tage bei 70 °C gelagert. Anschließend wird die Konsistenz geprüft und die Hautbildungszeiten (Tack-free-time) und die Durchhärtung wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15 Beispiel 2:

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Methoxymethyl-trimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide
20 (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplanetenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und
25 die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 3:

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird
30 bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 42,0 g Methoxymethyl-trimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem

Laborpflanzenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und
5 die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 4:

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird
10 bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 42,0 g Phenylaminomethyl-trimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborpflanzenmischer zu einer
15 standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

20

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

300 g Desmoseal® LS 2237 (silanterminiertes Polyurethan,
25 erhältlich von der Bayer AG) werden bei ca. 25 °C mit 108 g Diisoundecylphthalat, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g Vinyltrimethoxysilan und 328 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborpflanzenmischer zu
30 einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

5 **Beispiel 6:**

300 g Desmoseal® LS 2237 werden bei ca. 25 °C mit 108 g Diisoundecylphthalat, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g Methoxymethyltrimethoxysilan und 328 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 7:

300 g Desmoseal® LS 2237 werden bei ca. 25 °C mit 108 g Diisoundecylphthalat, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 33,4 g Methoxymethyltrimethoxysilan und 328 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 8:

30 300 g Desmoseal® LS 2237 werden bei ca. 25 °C mit 108,0 g Diisoundecylphthalat, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g Phenylaminomethyltrimethoxysilan und 328 g gefällter und getrockneter Kreide

(Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und innerhalb 0,5 h in einem Laborplanetenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 2,0 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

- 5 Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel):

- 10 500 g α,ω -Aminopropylpolydimethylsiloxan mit einem mittleren Molekulargewicht von 15 000 g/mol werden in einem beheizbaren mit Vakuumpumpe versehenen Laborplanetenmischer auf 80 °C erwärmt und 0,5 h im Vakuum ausgeheizt. Nach Abkühlung auf 30 - 35 °C werden 16,4 g Isocyanatopropyl-trimethoxysilan
- 15 (erhältlich von CK-Witco unter Silquest® Y-5187) zugegeben und weiter 30 min. gerührt. Das so erhaltene silanterminierte Polymer wird bei ca. 25 °C mit 230 g eines trimethylsilylterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-
- 20 aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g Vinyltrimethoxysilan und 85 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure (erhältlich von der Wacher-Chemie-GmbH unter HDK®-V15) versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 0,75 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.
- 25 Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 10:

- 30 Ein nach Beispiel 8 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 230 g eines trimethylsilylterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g

Methoxymethyl-trimethoxysilan und 85 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 0,75 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt.

- 5 Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 11:

- 10 Ein nach Beispiel 8 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 230 g eines trimethylsilylterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 33,4 g Methoxymethyl-trimethoxysilan und 85 g einer hydrophilen
15 pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 0,75 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die
20 Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 12:

- Ein nach Beispiel 8 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 230 g eines trimethylsilylterminierten
25 Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 16,7 g Phenylaminomethyl-trimethoxysilan und 85 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet. Letztlich werden 0,75 g
30 Dibutylzinndilaurat als Katalysator 10 min. eingemischt. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel):

400 g eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden mit 23,0 g Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene Polyurethanpräpolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 10,5 g Phenylaminomethyl-trimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist.

Das so erhaltene silanterminierte Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Vinyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Das Produkt geliert bereits bei der Einarbeitung der Füllstoffe.

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel):

Ein nach Beispiel 13 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird wie dort beschrieben compoundiert, unter Verwendung von 63,0 g Vinyltrimethoxysilan. Das Produkt konnte im Laborplantenmischer noch zu einer standfesten Paste verarbeitet werden, ist jedoch bei der Herstellung der Prüfkörper spontan ausgehärtet.

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel):

400 g eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden mit 12,5 g Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene Polyurethanpräpolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 19,7 g Isocyanatomethyltrimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist.

Das so erhaltene silanterminierte Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Vinyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Das Produkt geliert bereits bei der Einarbeitung der Füllstoffe.

Beispiel 16:

Ein nach Beispiel 13 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Methoxymethyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 17:

Ein nach Beispiel 13 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 42,0 g Methoxymethyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborplantenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 18:

Ein nach Beispiel 13 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Phenylaminomethyl-trimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborpflanzenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 19:

Ein nach Beispiel 15 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 42,0 g Methoxymethyl-trimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (Wassergehalt < 300 ppm) versetzt und in einem Laborpflanzenmischer zu einer standfesten Paste verarbeitet. Die Hautbildungszeiten (Tack-free-time), die Durchhärtung und die Lagerstabilität wird wie oben beschrieben bestimmt. Die Kennwerte des Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Härtungscharakteristik und Lagerstabilität der feuchtigkeitshärtenden Massen

Beispiel	Haut (tack-free) [min]	Durchhärtung [mm/d]	Haut 4d/60°C (tack-free) [min]	Durchhärtung 4d/60°C [mm/d]	Lagerstabilität (Bemerkung)
Bsp. 1 (Vergl.)	60	2-3	35	2	Paste deutlich viskoser
Bsp. 2	40	3	40	2-3	Paste etwas viskoser
Bsp. 3	45	3	40	3	Paste unverändert

Beispiel	Haut (tack-free) [min]	Durch- härtung [mm/d]	Haut 4d/60°C (tack-free) [min]	Durch- härtung 4d/60°C [mm/d]	Lager- stabilität (Bemerkung)
Bsp. 4	50	2-3	45	2-3	Paste unverändert
Bsp. 5 (Vergl.)	70	3-4	45	2-3	Paste deutlich viskoser
Bsp. 6	60	3-4	55	3-4	Paste unverändert
Bsp. 7	65	3-4	65	3-4	Paste unverändert
Bsp. 8	65	3-4	55	4	Paste etwas viskoser
Bsp. 9 (Vergl.)	15	5-6	5	10-12	Paste deutlich viskoser
Bsp. 10	15	6-7	10	6-7	Paste etwas viskoser
Bsp. 11	15	6-7	15	6-7	Paste unverändert
Bsp. 12	15	6-7	15	6-7	Paste unverändert
Bsp. 16	4	> 15	3	> 15	Paste etwas viskoser
Bsp. 17	7	> 15	6	> 15	Paste unverändert
Bsp. 18	4	> 15	3	> 15	Paste etwas viskoser
Bsp. 19	6	> 15	5	> 15	Paste unverändert

Beispiel 20:

500 g eines α,ω -OH-terminierten Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 12000 g/mol werden mit 17,7 g Isocyanatomethyl-trimethoxysilan bei 90 °C innerhalb von 60 min. unter Zugabe von 130 mg Dibutylzinndilaurat umgesetzt. Der so erhaltene silanterminierte Polyether wird mit weiteren 10,5 g eines Silans (siehe Tabelle 2) versetzt und an Luft gelagert. Die Viskosität des Polymers wird als Funktion der Zeit bestimmt.

In Abhängigkeit von zugesetzten Silan beobachtet man eine unterschiedlich schnelle Zunahme der Viskosität an Luft durch Kondensation des Polymers mittels Luftfeuchtigkeit, wobei die erfindungsgemäß eingesetzten Silane zu einer deutlich höheren Stabilisierung des Polymers führen.

Tabelle 2: Viskositätszunahme eines silantermierten Polyether unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit vom eingesetzten Silan (je 2,0 Gew.-%)

Viskosität [Pas]				
Zeit [Tage]	0	1	2	3
Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan	12	11	14	24
Methoxymethyl-trimethoxy-silan	12	13	19	30
Vinyl-trimethoxysilan (nicht erfindungsgemäß)	12	15	30	45 (Hautbildung)
Methyl-trimethoxysilan (nicht erfindungsgemäß)	13	19	47 (Hautbildung)	-
ohne Zusatz	13	26	53 (Hautbildung)	-

Patentansprüche

1. Alkoxyvernetzende einkomponentige Massen, die
 (A) alkoxysilanterminiertes Polymer mit Endgruppen der
 5 allgemeinen Formel (1)



und

- 10 (B) Silan, das ausgewählt wird aus Silanen der allgemeinen
 Formeln (2) bis (4)



enthalten, wobei

- 20 A ein zweibindiger gegebenenfalls halogensubstituierter
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen,
 R eine Methoxy- oder Ethoxygruppe,
 X eine Gruppe $R''O-$, $R''NH-$ oder Halogen,
 R'' Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten
 25 cyclischen, linearen oder verzweigten C_{1-18} -Alkyl- oder C_{6-18} -Arylrest, oder ein Rest $R'-O-CO-$ oder $R'-NH-CO-$,
 R' einen gegebenenfalls halogensubstituierten C_{1-8} -
 Kohlenwasserstoffrest und
 a eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

30

2. Massen nach Anspruch 1, bei denen das
 alkoxysilanterminierte Polymer (A) Endgruppen der
 allgemeinen Formel (7),



aufweist, wobei

- 5 R^1 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, oder Arylrest mit 6 bis 18 C-Atomen bedeutet und R und a die die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

10

3. Massen nach Anspruch 1 oder 2, welche auf 100 Gewichtsteile Polymer (A) 0,1 bis 20 Gewichtsteile Silane (B) enthalten.
4. Massen nach Anspruch 1 bis 3, welche als Komponente (C) einen Katalysator zur Aushärtung enthalten.
- 15
5. Massen nach Anspruch 1 bis 4, bei denen die Polymere (A) ein Grundgerüst aufweisen, das ausgewählt wird aus Polyurethan, Polyether, Polyester, Polyacrylat, Polyvinylester, Ethylen-Olefincopolymer, Styrol-Butadiencopolymer und Polyolefin.
- 20
6. Massen nach Anspruch 1 bis 5, bei denen die Polymere (A) ein Grundgerüst aus Polydiorganosiloxan aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L101/10 C08K5/54 C08K5/544

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 807 660 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 19 November 1997 (1997-11-19) claims 1-6 page 3, line 44 -page 4, line 9 page 5, line 13 -page 6, line 47 ---	1-6
X	EP 0 370 464 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 30 May 1990 (1990-05-30) claims 1,10,11 page 9, line 8 - line 40 ---	1-6
X	EP 1 104 787 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 6 June 2001 (2001-06-06) claim 1 page 5, line 4 - line 20 page 5, line 38 - line 46 ---	1

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2002

Date of mailing of the international search report

16/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08019

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 967 246 A (DOW CORNING) 29 December 1999 (1999-12-29) claims 1,4 page 6, line 32 - line 52 ---	1
A	US 5 990 257 A (JOHNSTON ROBERT R ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) claim 1 column 4, line 65 -column 5, line 10 column 5, line 64 -column 6, line 6 ---	1
A	EP 0 744 443 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 27 November 1996 (1996-11-27) claim 1 page 9, line 18 - line 26 page 9, line 37 -page 10, line 1 page 11; example 3 ---	1
A	EP 0 011 782 A (UNION CARBIDE CORP) 11 June 1980 (1980-06-11) claims 1-24 page 6, line 16 -page 11, line 9 ---	1
A	EP 0 206 301 A (UNION CARBIDE CORP) 30 December 1986 (1986-12-30) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08019

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0807660	A	19-11-1997	JP	9302213 A	25-11-1997
			JP	9310015 A	02-12-1997
			EP	0807660 A2	19-11-1997
			US	5910555 A	08-06-1999
EP 0370464	A	30-05-1990	JP	2140220 A	29-05-1990
			AU	624874 B2	25-06-1992
			AU	4476489 A	14-06-1990
			CA	2003127 A1	21-05-1990
			EP	0370464 A2	30-05-1990
EP 1104787	A	06-06-2001	JP	2001152020 A	05-06-2001
			BR	0009620 A	23-04-2002
			CN	1304952 A	25-07-2001
			EP	1104787 A2	06-06-2001
EP 0967246	A	29-12-1999	US	6107435 A	22-08-2000
			EP	0967246 A1	29-12-1999
			JP	2000129131 A	09-05-2000
			KR	2000006408 A	25-01-2000
US 5990257	A	23-11-1999	AU	1323199 A	12-08-1999
			BR	9900123 A	01-02-2000
			CN	1229804 A	29-09-1999
			EP	0931800 A1	28-07-1999
			JP	11279249 A	12-10-1999
			SG	70148 A1	25-01-2000
EP 0744443	A	27-11-1996	JP	8319424 A	03-12-1996
			EP	0744443 A2	27-11-1996
			US	5681914 A	28-10-1997
EP 0011782	A	11-06-1980	US	4243767 A	06-01-1981
			AU	526613 B2	20-01-1983
			AU	5178479 A	22-05-1980
			CA	1123988 A1	18-05-1982
			DE	2965827 D1	11-08-1983
			EP	0011782 A1	11-06-1980
			JP	1430638 C	24-03-1988
			JP	55071752 A	30-05-1980
			JP	59017136 B	19-04-1984
EP 0206301	A	30-12-1986	US	4659798 A	21-04-1987
			AT	69458 T	15-11-1991
			CA	1300798 A1	12-05-1992
			CA	1317405 A2	04-05-1993
			DE	3682442 D1	19-12-1991
			EP	0206301 A2	30-12-1986
			JP	1771539 C	30-06-1993
			JP	4060501 B	28-09-1992
			JP	62011769 A	20-01-1987
			JP	1917117 C	23-03-1995
			JP	5092981 A	16-04-1993
			JP	6043430 B	08-06-1994
			US	4691038 A	01-09-1987
			US	4725659 A	16-02-1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L101/10 C08K5/54 C08K5/544

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 807 660 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 19. November 1997 (1997-11-19) Ansprüche 1-6 Seite 3, Zeile 44 -Seite 4, Zeile 9 Seite 5, Zeile 13 -Seite 6, Zeile 47 ---	1-6
X	EP 0 370 464 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 30. Mai 1990 (1990-05-30) Ansprüche 1,10,11 Seite 9, Zeile 8 - Zeile 40 ---	1-6
X	EP 1 104 787 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 6. Juni 2001 (2001-06-06) Anspruch 1 Seite 5, Zeile 4 - Zeile 20 Seite 5, Zeile 38 - Zeile 46 --- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/12/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 967 246 A (DOW CORNING) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) Ansprüche 1,4 Seite 6, Zeile 32 - Zeile 52 ---	1
A	US 5 990 257 A (JOHNSTON ROBERT R ET AL) 23. November 1999 (1999-11-23) Anspruch 1 Spalte 4, Zeile 65 -Spalte 5, Zeile 10 Spalte 5, Zeile 64 -Spalte 6, Zeile 6 ---	1
A	EP 0 744 443 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 27. November 1996 (1996-11-27) Anspruch 1 Seite 9, Zeile 18 - Zeile 26 Seite 9, Zeile 37 -Seite 10, Zeile 1 Seite 11; Beispiel 3 ---	1
A	EP 0 011 782 A (UNION CARBIDE CORP) 11. Juni 1980 (1980-06-11) Ansprüche 1-24 Seite 6, Zeile 16 -Seite 11, Zeile 9 ---	1
A	EP 0 206 301 A (UNION CARBIDE CORP) 30. Dezember 1986 (1986-12-30) Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0807660	A	19-11-1997	JP 9302213 A	25-11-1997
			JP 9310015 A	02-12-1997
			EP 0807660 A2	19-11-1997
			US 5910555 A	08-06-1999
EP 0370464	A	30-05-1990	JP 2140220 A	29-05-1990
			AU 624874 B2	25-06-1992
			AU 4476489 A	14-06-1990
			CA 2003127 A1	21-05-1990
			EP 0370464 A2	30-05-1990
EP 1104787	A	06-06-2001	JP 2001152020 A	05-06-2001
			BR 0009620 A	23-04-2002
			CN 1304952 A	25-07-2001
			EP 1104787 A2	06-06-2001
EP 0967246	A	29-12-1999	US 6107435 A	22-08-2000
			EP 0967246 A1	29-12-1999
			JP 2000129131 A	09-05-2000
			KR 2000006408 A	25-01-2000
US 5990257	A	23-11-1999	AU 1323199 A	12-08-1999
			BR 9900123 A	01-02-2000
			CN 1229804 A	29-09-1999
			EP 0931800 A1	28-07-1999
			JP 11279249 A	12-10-1999
			SG 70148 A1	25-01-2000
EP 0744443	A	27-11-1996	JP 8319424 A	03-12-1996
			EP 0744443 A2	27-11-1996
			US 5681914 A	28-10-1997
EP 0011782	A	11-06-1980	US 4243767 A	06-01-1981
			AU 526613 B2	20-01-1983
			AU 5178479 A	22-05-1980
			CA 1123988 A1	18-05-1982
			DE 2965827 D1	11-08-1983
			EP 0011782 A1	11-06-1980
			JP 1430638 C	24-03-1988
			JP 55071752 A	30-05-1980
			JP 59017136 B	19-04-1984
EP 0206301	A	30-12-1986	US 4659798 A	21-04-1987
			AT 69458 T	15-11-1991
			CA 1300798 A1	12-05-1992
			CA 1317405 A2	04-05-1993
			DE 3682442 D1	19-12-1991
			EP 0206301 A2	30-12-1986
			JP 1771539 C	30-06-1993
			JP 4060501 B	28-09-1992
			JP 62011769 A	20-01-1987
			JP 1917117 C	23-03-1995
			JP 5092981 A	16-04-1993
			JP 6043430 B	08-06-1994
			US 4691038 A	01-09-1987
			US 4725659 A	16-02-1988

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.